

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-178219

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

H01L 35/34  
H01L 35/16  
H01L 35/32  
// C22C 1/04

(21)Application number : 09-269389

(71)Applicant : KOMATSU LTD  
KOMATSU ELECTRON KK

(22)Date of filing : 16.09.1997

(72)Inventor : FUKUDA KATSUSHI  
SATO YASUTOKU  
KAJIWARA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 08243811

Priority date : 13.09.1996

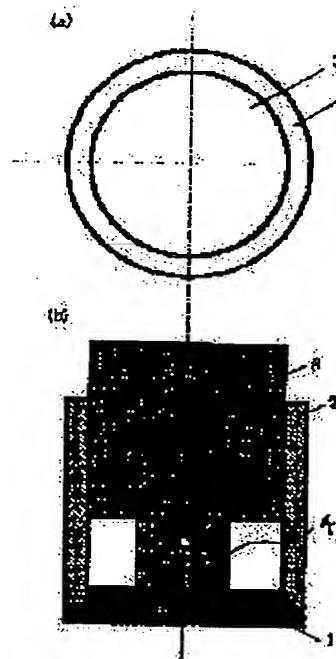
Priority country : JP

## (54) THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR MATERIAL AND THERMOELECTRIC MODULE USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermoelectric semiconductor material whose orientation is increased and whose production yield is enhanced by a method wherein a thermoelectric semiconductor material comprising a hexagonal crystal structure is plastically worked and the C-plane of subcrystal particles constituting a texture is formed so as to be oriented to a specific axis or a specific plane.

**SOLUTION:** When an n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric semiconductor material is manufactured, a Bi element simple substance, a Te element simple substance and an Se element simple substance are weighed so as to obtain a stoichiometric ratio of Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.30</sub>, they are sintered, and an ingot 4 is manufactured. An upsetting apparatus is provided with a base 1, with a cylindrical sleeve 2 and with a punch 3 which is formed so as to be passed through the sleeve 2, and it is constituted in such a way that the ingot 4 is placed on the base 1 so as to be pressed by the punch 3. The apparatus is made of cemented carbide, and it is heated up to about 450° C by a heating device. By the apparatus, the ingot 4 is pressurized only from two directions, i.e., the upper direction and the lower direction, other directions are set to a free state, and it is forged so as to make the direction of a C-axis uniform.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3219244

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-178219

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 35/34  
35/16  
35/32  
// C 2 2 C 1/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 35/34  
35/16  
35/32  
C 2 2 C 1/04  
A  
E

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平9-269389

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月16日

(31) 優先権主張番号 特願平8-243811

(32) 優先日 平8 (1996) 9月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001236

株式会社小松製作所

東京都港区赤坂二丁目3番6号

(71) 出願人 590000835

小松エレクトロニクス株式会社

神奈川県平塚市四之宮2597番地

(72) 発明者 福田 克史

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究所内

(72) 発明者 佐藤 泰徳

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製作所研究所内

(74) 代理人 弁理士 木村 高久 (外1名)

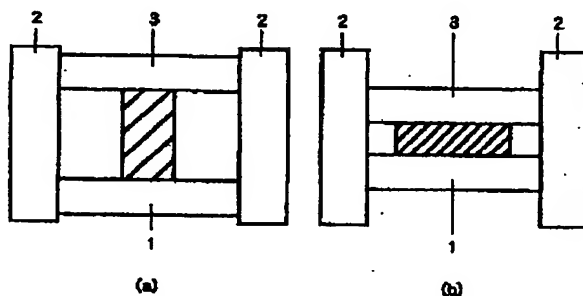
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電半導体材料およびこれを用いた熱電モジュール

(57) 【要約】

【課題】 十分な強度と性能を具備し、製造歩留りの高い熱電半導体材料を提供する。

【解決手段】 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するように形成したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するように形成したことを特徴とする熱電半導体材料。

【請求項2】 六方晶構造を有する熱電半導体材料は、粉末成形体である請求項1記載の熱電半導体材料。

【請求項3】 六方晶構造を有する熱電半導体材料は、粉末焼結材である請求項1記載の熱電半導体材料。

【請求項4】 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±30度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とした熱電半導体材料。

【請求項5】 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±15度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とした熱電半導体材料。

【請求項6】 熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の大きさが、一定の大きさ以下に小さくなり、かつ亜結晶粒の粒径が一定範囲内の粒径に揃えられている熱電半導体材料。

【請求項7】 熱電半導体材料を再結晶温度以下で塑性加工したことを特徴とする請求項6記載の熱電半導体材料。

【請求項8】 熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料を、熱電モジュールを構成する素子の所望の形状に成形したことを特徴とする熱電半導体材料。

【請求項9】 熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料のせん断強度の平均値を一定値以上にするとともに、せん断強度のばらつきを一定の範囲内に収めるようにしたことを特徴とする熱電半導体材料。

【請求項10】 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、単結晶に対する密度の比が97%以上にされている請求項1記載の熱電半導体材料。

【請求項11】 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工した後に、熱処理したことを特徴とする請求項1記載の熱電半導体材料。

【請求項12】 六方晶構造を有する熱電半導体材料は、 $B_{12}Te_3$ 、 $B_{12}Se_3$ 、 $Sb_2Te_3$ 、 $Sb_2Se_3$ 、 $B_{12}S_3$ 、 $Sb_2S_3$ のいずれかあるいはこれらの内2種類、3種類、あるいは4種類を組合せてなる組成である請求項1記載の熱電半導体材料。

【請求項13】 六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するようにp型およびn型の熱電半導体材料を形成し、電流または熱流が、前記組織を構成する亜結晶粒のC面

が最も配向した方位に流れるように、前記p型およびn型の熱電半導体材料を一对の電極を介して接合したpn素子対を、少なくとも1つ具備していることを特徴とする熱電モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱電半導体材料およびこれを用いた熱電モジュールに関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 ペルチェ効果、あるいはエッチングスハウゼン効果を利用した電子冷却素子、あるいはゼーベック効果を利用した熱電発電素子は、構造が簡単で、かつ取扱いが容易で安定な特性を維持できることから、広範囲にわたる利用が注目されている。特に電子冷却素子としては、局所冷却および室温付近の精密な温度制御が可能であることから、オプトエレクトロニクス、半導体レーザなどの恒温化などに向けて広く研究が進められている。

【0003】 この電子冷却および熱電発電に用いる熱電モジュールは、図12に示すようにp型半導体5とn型半導体6とを金属電極7を介して接合してpn素子対を形成し、このpn素子対を複数個直列に配列し、接合部を流れる電流の方向によって一方の端部が発熱せしめられると共に他方の端部が冷却せしめられるように構成されている。この熱電素子の材料には、その利用温度域で、物質固有の定数であるゼーベック係数 $\alpha$ と比抵抗 $\rho$ と熱伝導率 $K$ によって表わされる性能指数 $Z (= \alpha^2 / \rho K)$ が大きな材料が用いられる。

【0004】 熱電半導体材料の多くはその結晶構造に起因した熱電性能の異方性をもつ、すなわち性能指数 $Z$ が結晶方位により異なる。そのため、単結晶材料では熱電性能の大きな結晶方位に通電し使用する。一般に異方性結晶は劈開性をもち材料強度が脆弱であるため、実用材としては単結晶は使用せず、ブリッジマン法などで一方向凝固させ熱電性能の大きな結晶方位に配向させたものが使用される。

【0005】 しかしながら、一方向凝固材料も単結晶程ではないが材料強度が脆弱であり、素子加工時に素子の割れやかけが生じ易いという問題がある。これら結晶材料に対し、粉末焼結材料は劈開性がなく材料強度が飛躍的に向上するが、結晶方位の配向がランダムあるいは結晶配向性をもつものの緩やかな分布をもつために、熱電性能が結晶材料に比べ劣ってしまうという問題があった。このように十分な強度と性能をもち合わせた熱電半導体材料は従来存在しなかった。すなわち、電子冷却素子として一般に用いられる結晶材は、テルル化ビスマス( $B_{12}Te_3$ )、テルル化アンチモン( $Sb_2Te_3$ )およびセレン化ビスマス( $B_{12}Se_3$ )の混晶系であるが、これら結晶は著しい劈開性を有しており、インゴットから熱電素子を得るためのスライシング、ダイシング

工程等を経ると、割れや欠けの為に歩留りが極めて低くなるという問題があった。

【0006】そこで、機械的強度の向上のために粉末焼結素子を形成する試みがなされている。このように結晶としてではなく、粉末焼結体として用いると劈開性の問題はなくなるが、先に述べたように配向性が低いためにその性能が劣る。すなわち、性能指数Zが小さいという問題があった。本発明は、上記実情に鑑みてなされたもので、十分な強度と性能を具備し、製造歩留りの高い熱電半導体材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段（および作用効果）】そこで、本発明の第1発明では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するように形成したことを特徴とする。

【0008】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0009】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0010】また、本発明の第2発明では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±30度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とする。

【0011】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0012】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0013】また、本発明の第3発明では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上の亜結晶粒のC面が特定の軸方向あるいは特定の平面に対して±15度の範囲内に配向されるように形成したことを特徴とする。

【0014】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0015】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0016】また、本発明の第4発明では、熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒の大きさが、一定の大きさ以下に細くなり、かつ亜結晶粒の粒径が一定範囲内の粒径に揃えられていることを特徴とする。

【0017】望ましくは、熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0018】望ましくは、熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0019】望ましくは、塑性加工は、再結晶温度以下

で行うことを特徴とする。

【0020】また、本発明の第5発明では、熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料を、熱電モジュールを構成する素子の所望の形状に成形したことを特徴とする。

【0021】望ましくは、熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0022】望ましくは、熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

10 【0023】また、本発明の第6発明では、熱電半導体材料を塑性加工することで、当該熱電半導体材料のせん断強度の平均値を一定値以上にするとともに、せん断強度のばらつきを一定の範囲内に収めるようにしたことを特徴とする。

【0024】望ましくは、熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0025】望ましくは、熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

20 【0026】また、本発明の第7発明では、第1発明の構成に加えて、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、単結晶に対する密度の比が97%以上にされていることを特徴とする。

【0027】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0028】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0029】また、本発明の第8発明では、第1発明の構成に加えて、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工した後に、熱処理したことを特徴とする。

30 【0030】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0031】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0032】また、本発明の第9発明では、第1発明の構成に加えて、六方晶構造を有する熱電半導体材料は、 $B_{12}Te_3$ 、 $B_{12}Se_3$ 、 $Sb_2Te_3$ 、 $Sb_2Se_3$ 、 $B_{12}S_3$ 、 $Sb_2S_3$ のいずれかあるいはこれらの内2種類、3種類、あるいは4種類を組合せてなる組成であることを特徴とする。

40 【0033】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0034】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0035】また、本発明の第10発明では、六方晶構造を有する熱電半導体材料を塑性加工することで、組織を構成する亜結晶粒のC面が、特定の軸或いは特定の面に配向するようにp型およびn型の熱電半導体材料を形成し、電流または熱流が、前記組織を構成する亜結晶粒のC面が最も配向した方位に流れるように、前記p型およびn型の熱電半導体材料を一对の電極を介して接合し

たpn素子対を、熱電モジュールが少なくとも1つ具えていることを特徴とする。

【0036】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末成形体であることを特徴とする。

【0037】望ましくは、六方晶構造を有する熱電半導体材料は粉末焼結材であることを特徴とする。

【0038】すなわち、本発明では、熱電半導体材料の単結晶が元来もつ熱電性能の異方性に着目し、強度はあるが組織を構成する結晶粒の配向性が劣る粉末焼結材などの熱電半導体インゴットを、熱間鍛造（ホットホージ）などの塑性加工によって材料の降伏応力を越える荷重を与えることで塑性変形させ、結晶配向を改善させるようにしたものである。

【0039】ここで、本発明の塑性加工すべき対象は、六方晶構造を有する熱電半導体材料であり、この概念の中には、熱電半導体材料の粉末を、加圧、加熱のいかににかかわらず成形させた粉末成形体、熱電半導体材料の粉末を加圧、加熱することによって焼結させた粉末焼結材などが含まれる。

【0040】また、塑性加工の概念には、鍛造（すこみ鍛造、型鍛造）、圧延、押出しなどの各種加工が含まれる。

【0041】こうした塑性加工がなされることにより、塑性変形が進行し、これに伴い圧縮方向にインゴットは縮む。一方、圧縮面方向にインゴットは展伸していく。この変形によりインゴットの組織を構成する結晶粒は偏平に塑性変形を起こしつつ、劈開面が圧縮方向に垂直になるように配向していく。つまり、六方晶C面での結晶粒を構成する亜結晶粒のすべりが優先的に発生し、単純な一軸加圧の圧延、鍛造では、C軸が圧縮方向に配向し、押し出しでは、C面が押し出し方向に配向する。

【0042】このようにして特定の方向の熱電性能が向上する。

【0043】また、適当な温度で塑性加工を行うことにより結晶欠陥形成と結晶欠陥の回復が同時に起こり、熱電半導体材料の組織を構成する亜結晶粒の大きさは一定の大きさ以下にまで細くなり、かつ亜結晶粒の粒径は所定の大きさ以下に均一に揃い、組織上、緻密な組織になる。こうした緻密な組織は強度的にも優れており、塑性加工前の粉末焼結材などの強度を越えた十分な強度を得ることができる。

【0044】熱電半導体の塑性加工では、この結晶欠陥とその回復、さらには粉末焼結材料の結晶粒界の流れが生じていると考えられるが、この詳細は未だ不明である。

【0045】ただし、塑性変形量が大い程、偏光顕微鏡でみた亜結晶粒の組織が均一、微細であり、塑性加工による結晶欠陥とその回復が配向改善に大きく寄与していることが明らかである。ここで、温度が高くなると結晶欠陥とその回復は促進されるが、塑性加工温度が再結

晶温度以上では、転位の移動と回復が早くなり、変形速度も速くなるが、一方では結晶粒が配向とは関係なく粒成長してしまい、配向度が低くなってしまう。

【0046】結局、熱電半導体材料を塑性加工するには、最適な温度以下で行うことが望ましく、結晶粒が成長し配向が失われてしまう再結晶温度以下であることが望ましい。なお、逆に、温度が低すぎると、塑性変形自体が遅くなり、実用的な加工に適さないという問題はある。

10 【0047】このように適切な温度で塑性加工することにより特定の方向の熱電性能がよくなり、強度を維持しつつ性能の良好な熱電半導体材料を得ることができる。

【0048】従って、機械的強度が高くかつ配向性に優れた熱電材料を用いて、信頼性の高い熱電モジュールを得ることが可能となる。この場合、電流または熱流が、結晶粒のC面が最も配向した方位（熱電性能が最もよい方位）に流れるように、p型およびn型の熱電半導体材料を一对の電極を介して接合することで、pn素子対を構成すれば、熱電モジュールの熱電性能を高めることができる。すなわち、最大温度差が大きくとれ、冷却効率もよい熱電モジュールを得ることができる。

【0049】また、密度比の観点からみると、熱電半導体材料の密度比は、97%以上であることが望ましい。

【0050】すなわち、熱電半導体材料の密度比が低いと熱伝導度が低下するが、熱電性能は電気抵抗が増大するため低下し、また材料の強度も低下する。結局、熱電性能を向上させることができ、材料の強度も損なわない密度比というものが存在し、熱電半導体材料を塑性加工することによってその密度比が97%以上になればよいということである。

30 【0051】ここで、密度比とは、塑性加工された粉末焼結材などの熱電半導体材料の密度（圧粉密度）と、この塑性加工後の熱電半導体材料と同一組成の単結晶の真密度（理想密度）との比のことである。

【0052】また、本発明では、熱電半導体材料を塑性加工しているので、熱電モジュールを構成する素子が要求するいかなる形状（たとえばドーナツ形状）にも柔軟に対応できるとともに、成形を容易に行うことができる。

40 【0053】また、熱電モジュールが破壊する場合は、せん断応力が当該熱電モジュールにかかり、p型、n型素子が折れる場合が多い。

【0054】本発明では、熱電半導体材料の強度が向上しており、せん断強度の平均値が所定値以上になっており、せん断強度のばらつき（分散、標準偏差など）も一定範囲内に収まっているので、素子の折れを高い確率で防止することができ、熱電モジュールの耐久性、信頼性を向上させることができる。

50 【0055】また、本発明では、単結晶ではなく粉末成形体、粉末焼結材を塑性加工することによって形成され

るため、組成比を比較的自由に選択でき、性能指数  $Z$  の高いものを得ることができる。組成は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  のいずれかあるいはこれらの内 2 種類、3 種類、あるいは 4 種類を組合せてなる組成であることが、望ましい。

【0056】また、本発明では、熱電半導体を塑性加工した後に、熱処理をしてもよく、この場合には、残留歪みが除去され、塑性加工により生じた転位の再配列（回復）がさらに進行し電気抵抗を下げることができ、性能

指数  $Z$  をより向上させることができる。

【0057】また、単結晶あるいは多結晶の材料をそのまま用いた場合に比べ、割れ等による製造歩留りの低下も大幅に低減される。

【0058】以下、本発明による熱電半導体材料および熱電モジュールの特性を、主として  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系半導体材料の場合により説明するが、本発明は、その説明により限定されるものではない。 $\text{BiSb}$  系半導体材料であってもよい。なお、ここで  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電半導体材料とは、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y + z \leq 3$ ) であらわされるものをいい、結晶中に不純物を含むものも含まれるものとする。同様に、 $\text{BiSb}$  系半導体材料とは、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 < x < 1$ ) であらわされるものをいい、結晶中にドーパントとしての不純物を含むものも含まれるものとする。

【0059】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について、図面を参照しつつ詳細に説明する。

【0060】本発明では、粉末成形体の一つである粉末焼結による焼結インゴットを図 1 (a) および (b) に概念図を示すような塑性加工の一つである熱間すえこみ鍛造により、図 2 に示すように C 軸方向が圧縮方向に配向する（C 面が展延方向に配向する）ように処理したことを特徴とする。図 2 は熱間すえこみ鍛造後、図 3 は熱間すえこみ鍛造前の状態を示す顕微鏡写真である。図 4 は、n 型の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  熱電半導体材料の製造工程を示すフローチャートである。

【0061】すなわち、図 4 に示すように、ビスマス Bi、テルル Te、セレン Se の元素単体を、化学量論比  $\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.30}$  となるように秤量し、さらにキャリア濃度を調整する化合物を適量に添加したものを、溶解、混合、凝固させ、溶性材料を作成した。この溶性材料をスタンプミル、ボールミル等で粉碎した後、150

メッシュの篩に残ったものを選び、粒径  $34 \sim 106 \mu\text{m}$  程度の粉末に揃える。ここで整粒後、真空排気下所定容量のガラスアンプル内に所定容量の粉末を供給し、水素を注入して 0.9 気圧に封止したのち、 $350^\circ\text{C}$  の加熱炉内で 10 時間の熱処理を行うことにより、水素還元を行った。そして、この粉末をホットプレス装置にて、アルゴン雰囲気中で、焼結温度  $500^\circ\text{C}$ 、加圧力  $750 \text{ kg/cm}^2$  で粉末焼結をおこなった。焼結インゴットの大きさは、断面積が  $32 \text{ mm} \times 32 \text{ mm}$ 、厚さは  $20 \text{ mm}$  であった。このインゴットのゼーベック係数は負であり、この材料は n 型を有する。そしてこれを熱間すえこみ鍛造により鍛造する。

【0062】鍛造工程は、図 5 に示すように、このインゴットを超硬合金製のすえこみ装置に設置し、アルゴン雰囲気中で、 $450^\circ\text{C}$  にて  $150 \text{ kg/cm}^2$  で上部から加圧することによってなされる。この結果、焼結インゴットは圧縮される。ここで図 5 (a) は上面図、図 5 (b) は断面図である。このすえこみ装置は、ベース 1 とベース 1 に直交して起立せしめられた円筒状のスリーブ 2 とこのスリーブ 2 に挿通せしめられるように形成されたパンチ 3 とを具備し、上述したインゴット 4 をベース 1 上に載置し、パンチ 3 で押圧するように構成されている。そしてこの装置は超硬合金製であり  $450^\circ\text{C}$  程度に図示しない加熱装置によって加熱されるように構成されている。この装置によればインゴット 4 は上方および下方の 2 方向からのみに加圧され、他の方向は自由状態になっており、C 軸方向が揃うように鍛造される。図 6 は鍛造時間とインゴット厚さとの関係を測定した結果を示す図である。加圧時間 12 時間の加圧によりインゴットの厚みは、約  $1/2$  の約  $8 \text{ mm}$  になり、底面積は約 2 倍の  $48.5 \text{ mm}$  角になった。図 7 はこのインゴットの 4 半部分の単結晶に対する密度比の分布である。熱電性能は密度が低下すると減少し強度も弱くなるので使用できる部分は 97% 以上の密度比の部分となる。

【0063】この熱間鍛造インゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能は表 1 に示すようになった。この n 型材料の場合、熱間鍛造による結晶欠陥のためにキャリアが減少し、比抵抗、ゼーベック定数が増大するが、0.9 気圧のアルゴンガスと共にガラスアンプル中に封入して  $400^\circ\text{C}$  48 時間熱処理することで鍛造（フォージ）のための格子欠陥はなくなり、キャリア濃度は出発インゴットと同じになった。これはゼーベック定数が同じことで理解できる。

【0064】

表 1

	ホットプレスインゴット	ホットホージのみ	ホットホージ後熱処理
比抵抗 ( $m\Omega/cm$ )	1.100	1.154	1.014
ゼーバック定数 ( $\mu V/deg$ )	-190	-198	-191
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	13.9	13.7	14.4
性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/deg$ )	2.36	2.48	2.50

さらに圧縮比を変えて熱間鍛造を行い、熱処理後の材料の性能を比較した。この結果を表2に示す。

【0065】

10  
表 2

圧縮比	1/2	1/4	1/10
比抵抗 ( $m\Omega/cm$ )	1.014	0.969	0.92
ゼーバック定数 ( $\mu V/deg$ )	-191	-190	-191
熱伝導率 ( $mW/cmdeg$ )	14.4	14.6	15.0
性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/deg$ )	2.50	2.55	2.64

表2から明らかなように、圧縮比が増加すると塑性変形が大きくなり、配向が改善され、熱電性能も改善される。加圧力を増すことにより、図8に示すように圧縮速度（厚さ減少量）は増大し、加工時間は短縮されるが、周辺部に加工時のひび割れができて密度の高い部分が減少し使用できる個所が減少する。従って加圧力は、ひび割れのできない程度とするのが望ましい。この加圧力はインゴットとベースおよびパンチとの接した部分の摩擦力にも依存する。展延をスムーズにするために、カーボン粉末、BN粉末等を鍛造前にパンチの底面およびベースの上面に塗布した。このことによりひびを生じることなく変形させ易くなる。

【0066】このように本発明の方法によれば、鍛造時のひびなどによる密度低下がなく歩留まりが高く、極めて配向性の良好な熱電半導体材料を得ることが可能となる。なお、この熱間鍛造工程は、アルゴン雰囲気中でおこなったが、これに限定されることなく真空中でもよいし、また他の不活性ガス雰囲気中でもよい。

【0067】次に本発明の第2の実施例として、一軸方向のみ自由展延させるすえこみ鍛造方法について説明する。この方法では、鍛造工程を、図9に示すように、このインゴットを超合金製のすえこみ装置に設置し、450℃にて100～500kg/cm<sup>2</sup>で5時間加圧することによってなされる。この結果、焼結インゴットは圧縮される。ここで図9(a)はすえこみ鍛造前、図9(b)はすえこみ鍛造後の状態を示す。このすえこみ装置は、ベース11とベース11に直交して起立せしめられ、内部に直方体状の空洞Hを有する円柱状のスリーブ12とこのスリーブ12の空洞Hに挿通せしめられるように形成されたパンチ13とを具備し、インゴット14をベー

ス11上に載置し、パンチ13で押圧するように構成されている。そしてこの装置は超硬製であり450℃程度に図示しない加熱装置によって加熱されるように構成されている。ここでインゴットは厚さ30mm、幅40mm、展延される方向の長さが18mmであった。この装置によればインゴット14は上方および下方およびスリーブ内の空洞の幅方向から規制され、残る2方向についてはスリーブの壁に接触するまではこれらの方向は自由状態になっており、劈開面が揃うように鍛造される。この工程で印加する圧力と経過時間に対するインゴット厚さを測定した結果を図10に示す。この図から明かなように、加圧時間5時間の加圧によりインゴットの厚さは、約7mmになり、長さ方向はスリーブの壁にあたるまで加圧したために、型の長手方向の長さと同じ80mmであった。そしてこのインゴットの9割程度が密度比98%以上であった。図11は、このインゴットの半分の単結晶に対する密度比の分布である。熱電性能は密度比が減少すると低下し材料強度も弱くなる。この例では、使用できる部分は97%以上の密度比の部分であるため、ほとんどすべてが使用可能であることになる。

【0068】この熱間鍛造後、熱処理したインゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能は表3に示すようになった。このn型材料の場合、熱間鍛造による結晶欠陥のためにキャリアが減少し、比抵抗、ゼーバック定数が増大するが前記第1の実施例と同様にアルゴンガス雰囲気中で熱処理することで鍛造（フォージ）のための格子欠陥はなくなり、キャリア濃度は出発インゴットと同じになる。これはゼーバック定数が同じことで理解できる。

【0069】



表3

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $\Omega/\text{cm}$ )	1.200	0.950	1.050
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	-200	-200	-198
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	13.8	15.0	14.2
性能指数 ( $\times 10^{-3} \text{ 1/deg}$ )	2.40	2.81	2.63

次に本発明の第3の実施例として、p型素子を形成する方法について説明する。ビスマスBi、テルルTe、アンチモンSbの元素単体を、化学量論比 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ となるように秤量し、さらにキャリア濃度を調整するTeを適量に添加したものを、溶解、混合、凝固させ、溶性材料を作成した。この溶性材料をスタンプミル、ボールミル等で粉碎した後、150メッシュおよび400メッシュの篩にかけ400メッシュの篩に残ったものを選び、粒径 $3.4 \sim 106 \mu\text{m}$ 程度の粉末に揃える。p型材料の場合は微粒子および粉末酸化の影響が小さいため水素還元工程は行わなかった。そしてこの粉末をホットプレス装置にて焼結温度 $500^\circ\text{C}$ 、加圧力 $750 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で粉末焼結をおこなった。焼結インゴ

ットの大きさは、高さ30mm、幅40mm、長さ18mmに切断し、実施例2で用いたのと同じすえこみ装置に設置し、これを熱間すえこみ鍛造により鍛造する。

【0070】鍛造工程は、このインゴットを、図9に示したのと同様、超硬合金製のすえこみ装置に設置し、 $500^\circ\text{C}$ にて $100 \sim 500 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で5時間加圧することによって、焼結インゴットは圧縮される。この熱間鍛造インゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能は表4に示すようになった。このp型材料の場合はn型ほど熱間鍛造によるキャリアの減少がみられなかったため、熱処理はしない。熱処理を行った場合は、キャリア濃度は出発インゴットよりも小さくなる。

【0071】

表4

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $\Omega/\text{cm}$ )	1.080	1.100	1.274
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	205	217	217
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	13.5	13.3	12.3
性能指数 ( $\times 10^{-3} \text{ 1/deg}$ )	2.9	3.2	3.0

さらにまた同様にして $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ と $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ についても、熱間鍛造インゴットと鍛造前のインゴット中心部の熱電性能を測定しその結果をそれ

ぞれ表5および表6に示す。

【0072】

表5

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $\Omega/\text{cm}$ )	1.100	0.880	.990
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	-200	-200	-197
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	15.8	16.9	15.8
性能指数 ( $\times 10^{-3} \text{ 1/deg}$ )	2.35	2.70	2.48

表6

	ホットプレスインゴット	ホットホージ 中心部	ホットホージ 端部
比抵抗 ( $\Omega/\text{cm}$ )	1.200	1.220	1.300
ゼーベック定数 ( $\mu\text{V}/\text{deg}$ )	210	220	219
熱伝導率 ( $\text{mW}/\text{cmdeg}$ )	13.0	13.2	12.7
性能指数 ( $\times 10^{-3} \text{ 1/deg}$ )	2.83	3.0	2.90

次に、このようにして前記第2の実施例の方法で形成されたn型である $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ のインゴットのう

ち密度97%以上、インゴットのうちの8割の部分を使用して、展延方向に垂直にスライスし、厚み $1.33 \text{ mm}$

mのウェハを形成する。このウェハの表面および裏面に電極金属層を形成した。そして、ダイシングを行い、0.64mm角のチップを形成した。この中から無作為に抽出したものをn型素子とした(表3参照)。さらに前記第3の実施例の方法で形成されたp型である  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  インゴットを同じ大きさのチップに加工し、これをp型素子とした(表4参照)。そしてこのn型素子およびp型素子からなるpn素子対を18対実装し、図12に示すような熱電モジュールを形成した。そしてこの熱電モジュールを16個形成して、最大温度差を計測した。この最大温度差の平均値を算出し、これと放熱面温度との関係を図13に曲線aで示す。また比較のために同じ材料で形成し熱間すえこみ鍛造を行うことなくホットプレス後、ダイシングを行うようにし、他の工程はまったく同様にして熱電モジュールを形成した結果を曲線bに示す。放熱面温度が0℃～80℃の領域で、熱間すえこみ鍛造によって処理して形成した熱電モジュールの最大温度差はホットプレスで形成したモジュールの最大温度差を大幅に上回っており、表3、表4中の熱間すえこみ鍛造による熱電性能の向上をうらづけている。ここで最大温度差を与える電流値は両モジュール共に1.5から1.6Aであった。また最大温度差の標準偏差は0.4から0.5℃であった。さらにまた例えば放熱面温度が27℃のとき、熱間すえこみ鍛造によって処理して形成した熱電モジュールの最大温度差は75℃以上と極めて優れた結果を記録している。

【0073】また同様にして、 $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  と  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  についても、(表5および表6参照)同様にしてそれぞれn型素子およびp型素子を形成し、熱電モジュールを作成した。この熱電モジュールの最大温度差の平均値を算出し、これと放熱面温度との関係を図14に曲線aで示す。また比較のために同じ材料で形成し熱間すえこみ鍛造を行うことなくホットプレス後、ダイシングを行うようにし、他の工程はまったく同様にして熱電モジュールを形成した結果を曲線bに示す。放熱面温度が0℃～80℃の領域で、熱間すえこみ鍛造によって処理して形成した熱電モジュールの最大温度差はホットプレスで形成したモジュールの最大温度差を上回っている。最大温度差を与える電流値は両モジュール共に1.3から1.4Aであった。

【0074】図13および図14の比較から、材料によ

表8

	±30度以内 (%)	±15度以内 (%)
N型粉末焼結体	66	40
P型粉末焼結体	55	31
N型一方向展延材	78	51
P型一方向展延材 (推測値)	77	45

同表8でたとえば、「±30度以内に78%」とあるのは、図17との関係でいえば、図16の黒丸で示される

り多少の変化はあるが、何れも、本発明は有効であることがわかる。

【0075】・第4の実施例

つぎに、第2の実施例で得られたホージ(鍛造)品の結晶粒のC面の配向度合いについて検討を加える。

【0076】ここで、第2の実施例で得られた鍛造前のインゴットを焼結インゴット20とし、鍛造後のインゴットを鍛造インゴット30とする。

【0077】これら焼結インゴット20、鍛造インゴット30の組織を構成する亜結晶粒のC面の配向度合いを、X線解析により計測した。

【0078】すなわち、図15に示すように、焼結インゴット20については、プレス面に対して角度0°から90°に最大面を持つ板状試料40を切り出すとともに、鍛造インゴット30については、インゴット30の中心部分で展延方向に対して角度0°から90°に最大面を持つ板状試料40を切り出した。この最大面の大きさはすべての試料について同じ大きさである。

【0079】この板状試料40の最大面に対してX線デフラクトメータでX線回折を行った。このとき、角度θで切り出した板状試料40の結晶C面(C軸垂直面)の反射強度が、θだけ傾いている亜結晶粒の体積に比例する。

【0080】つまり、各板状試料40の(006)面(C面)にあたるX線回折ピークの積分強度を算出し、そして、この強度値を、各板状試料40の最大面と展延方向とのなす角度θについてプロットし、角度θと反射強度を、3次以上の最大2乗法で内挿した。この近似関数の0°から90°までの積分値を100%に規格化することで、配向分布関数が生成される。この配向分布関数は図16に示される。図16において、白丸は、粉末焼結インゴット20を示しており、黒丸は、塑性変形により得られた鍛造インゴット30を示している。

【0081】同図16に示す曲線から、特定の平面に対して角度θで配向している亜結晶粒の体積分率を求めることができる。

【0082】この図17に示す配向分布関数から求められた、2つのインゴット20、30の結晶粒の配向度合いを、下記表8に示す。

【0083】

曲線を、θ=0°からθ=30°まで積分したときの面積の全面積に対する割合を示している。また、n型半導

体材料の組織を構成する亜結晶粒のC面の配向度合いとの関係でいえば、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で78%もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して $\pm 30^\circ$ の範囲内に配向されていることを意味している。

【0084】このように、同表から明らかなように、n型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で70%以下（66%）のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面（プレス面）に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されていないのに対して、n型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%近く（78%）もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されているのがわかる。なお、n型の鍛造インゴット30としては、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されていることが望ましい。

【0085】また、n型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で40%以下（40%）のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面（プレス面）に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されていないのに対して、n型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上（51%）もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されているのがわかる。

【0086】以上のことから、塑性加工されたことによって配向改善されているのがわかる。

#### 【0087】・第5の実施例

つぎに、第3の実施例により得られたp型の熱電半導体材料について、具体的な実施例を挙げて結晶粒のC面の配向度合いについて検討を加える。

【0088】上記第4の実施例のn型半導体材料と同様にして計測されたp型半導体の2つのインゴット20、30の亜結晶粒の配向度合いは、前述した表8に示されている。

【0089】同表から明らかなように、p型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で60%以下（55%）のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面（プレス面）に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されていないのに対して、p型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%近く（77%）もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されているのがわかる。なお、p型の鍛造インゴット30としては、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で80%以上の亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方

向）に対して $\pm 30$ 度の範囲内に配向されていることが望ましい。

【0090】また、p型の焼結インゴット20では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で40%以下（31%）のものしか亜結晶粒のC面が、特定の平面（プレス面）に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されていないのに対して、p型の鍛造インゴット30では、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%近く（45%）もの亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されているのがわかる。なお、p型の鍛造インゴット30としては、組織を構成する亜結晶粒の内、体積百分率で50%以上の亜結晶粒のC面が、特定の平面（圧縮面）あるいは特定の軸（展延方向）に対して $\pm 15$ 度の範囲内に配向されていることが望ましい。

【0091】以上のことから、塑性加工されたことによって配向改善されているのがわかる。

#### 【0092】・第6の実施例

つぎに、上述した第2の実施例、第3の実施例で得られた半導体材料の組織を構成する結晶粒の大きさについて実施例を挙げて検討を加える。図18(a)は、第2の実施例で塑性加工前のn型半導体材料の粉末焼結材について、焼結時の加圧方向（プレス方向）に対して平行な面を偏光顕微鏡にて観察した組織写真である。

【0093】一方、図18(b)は、第2の実施例で塑性加工後のn型半導体材料（粉末焼結材を一方向展延変形させたもの）について、展延変形させるために加圧した方向（圧縮方向）及び展延方向に平行な面を、同じく偏光顕微鏡にて観察した組織写真である。

【0094】これら図18(a)と(b)を比較してわかるように、明らかに、図18(a)中に示される結晶粒の大きさよりも、図18(b)に示される結晶粒の大きさの方が小さく、しかも図18(a)に示される結晶粒の粒径よりも図18(b)に示される結晶粒の粒径の方が、均一で一定の大きさの範囲内に揃っているのがわかる。このように、塑性変形されることによって、微細で均一な組織が生成されていることがわかる。

【0095】このように塑性変形されることによって微細で均一な組織が生成されているのは、第3の実施例のp型半導体材料の場合も同様である。なお、図18は上下方向にプレスした場合を示している。

【0096】つぎに、第3の実施例のp型半導体材料の破損面の組織について検討を加える。

【0097】図19(a)は、第3の実施例で塑性加工前のp型半導体材料の粉末焼結材を故意に破損させたものについて、焼結時の加圧方向（プレス方向）に平行な破損面を電子顕微鏡にて観察した写真である。

【0098】一方、図19(b)は、第3の実施例で塑性加工後のp型半導体材料（粉末焼結材を一方向展延変形させたもの）を故意に破損させたものについて、展延

変形させるために加圧した方向（圧縮方向）及び展延方向に平行な破損面を、電子顕微鏡にて観察した写真である。これら写真は、ともに倍率200倍である。

【0099】これら図19（a）と（b）とを比較してわかるように、明らかに、図19（a）に示される材料の劈開面の向きよりも図19（b）に示される材料の劈開面の向きの方が、一方向に揃っているのがわかる。つまり、図19（a）に示される塑性加工がされていない材料は、劈開面の向きが方々を向いているのに対して、図19（b）に示される塑性加工（一方向展延変形）された材料は、大部分が展延方向に平行に劈開面が揃っているのがわかる。また、亜結晶粒に関しても、図19（a）よりも図19（b）の方が、より微細化されているのが明らかである。なお、図19は上下方向にプレスした場合を示している。

【0100】図20（a）、（b）は観察破損面を変えた写真である。

【0101】すなわち、図20（a）は、第3の実施例で塑性加工前のp型半導体材料の粉末焼結材を故意に破損させたものについて、焼結時の加圧方向（プレス方向）に垂直な破損面を電子顕微鏡にて観察した写真である。

【0102】一方、図20（b）は、第3の実施例で塑性加工後のp型半導体材料（粉末焼結材を一方向展延変形させたもの）を故意に破損させたものについて、展延変形させるために加圧した方向（圧縮方向）に垂直な破損面を、電子顕微鏡にて観察した写真である。これら写真は、ともに倍率200倍である。

【0103】これら図20（a）と（b）とを比較してわかるように、明らかに、図20（a）に示される材料の劈開面の向きよりも図20（b）に示される材料の劈開面の向きの方が、一方向に揃っているのがわかる。つまり、図20（a）に示される塑性加工がされていない材料は、劈開面の向きが方々を向いているのに対して、図20（b）に示される塑性加工（一方向展延変形）された材料は、大部分が展延方向に平行に劈開面が揃っているのがわかる。また、亜結晶粒に関しても、図20（a）よりも図20（b）の方が、より微細化されているのが明らかである。

【0104】このように塑性加工されることによって、劈開面が揃い、塑性加工により配向改善がなされている

ことがわかる。

【0105】このように塑性変形されることによって、劈開面が揃い、塑性加工により配向改善がなされていることは、第2の実施例のn型半導体材料の場合も同様である。

【0106】以上のようにして塑性変形によって、組織的に緻密になり、劈開面が揃った半導体材料は、熱電性能のみならず強度的にも優れており、塑性加工前の粉末焼結材などの強度を越えた十分な強度を得ることができる。

【0107】・第7の実施例

つぎに、塑性加工された半導体材料のせん断強度について、実施例を挙げて説明する。

【0108】すなわち、第2の実施例で得られたn型半導体材料と第3の実施例で得られたp型半導体材料とによって形成された熱電モジュールの強度について検討を加えるものである。

【0109】熱電モジュールが破壊する場合は、せん断応力が当該熱電モジュールにかかり、p型素子、n型素子が折損する場合が多い。

【0110】そこで、図17に示すように、供試材料として、熱電モジュールを構成する片側のセラミック板15にp型素子5、n型素子6を半田接合したものを使用して、これらp型素子、n型素子のせん断強度を計測した。

【0111】すなわち、同図17（a）の側面図、同図17（b）の一部斜視図に示すように、プッシュプルゲージ16にて、p型素子5、n型素子6の根元に掛けられた太さ0.15mmのワイヤ17を、10mm/minの速度で引き上げたときのせん断強度を計測するものである。

【0112】次表9は、塑性加工（一方向展延）が行われた熱電半導体材料に基づき生成された素子と、同じ組成の材料でホットプレス後塑性加工を行っていない粉末焼結材に基づき生成された素子と、同じ塑性の材料でホットプレスの代わりにストックバーガー法にて一方向凝固溶製材料を生成し、この溶製材料に基づき生成された素子のせん断強度計測結果を、p型素子、n型素子毎に比較して示したものである。

【0113】

表9

	粉末 焼結体	一方向 展延材	溶製材	粉末 焼結体	一方向 展延材	溶製材
	P型素子	P型素子	P型素子	N型素子	N型素子	N型素子
せん断強度の平均値 (g/mm <sup>2</sup> )	1430	1472	1413	1914	2185	1176
せん断強度の標準偏差 (g/mm <sup>2</sup> )	132	112	429	224	158	347
測定素子数	65	52	53	65	52	53

10

同表を比較すると、n型素子6については、溶製材料の素子に較べて、塑性加工がなされた材料の素子とホットプレス材料の素子のせん断強度はともに大きくなっており（1176に対して2185、1914）、塑性加工がなされた材料の素子はホットプレス材料の素子よりもさらに強度が大きくなっている（1914に対して2185）のがわかる。また、せん断強度の標準偏差についても、溶製材料の素子、ホットプレス材料の素子、塑性加工がなされた材料の素子の順で減少しているのがわかる（347に対して224、224に対して158）。一方、p型素子5については、僅かの差ながらせん断強度の大きさは、溶製材料の素子、ホットプレス材料の素子、塑性加工がなされた材料の素子の順で大きくなっている（1413に対して1430、1430に対して1472）。せん断強度の標準偏差についても溶製材料の素子、ホットプレス材料の素子、塑性加工がなされた材料の素子の順で減少している（429に対して132、132に対して112）。

20

【0114】ここで、せん断強度の標準偏差が大きくなる程、せん断強度の平均値以下でも破壊が起こる可能性が高い、せん断強度の平均値以下での破壊確率が高いということを意味する。

30

【0115】よって、塑性加工がなされた材料によって生成された素子は、他の材料に較べてせん断強度が高いのみならず、せん断強度の平均値以下での破壊確率が低く、信頼性が高いと結論づけられる。

【0116】このため、熱電モジュールに、塑性加工がなされた材料を用いることによって、モジュール組立時の破損を少なくし、耐久性を高くでき、信頼性を向上させることができる。なお、標準偏差の代わりに、分散など、せん断強度値のばらつきを判断する他のパラメータを使用してもよい。

40

【0117】以上説明した第1～第7の実施例では、主として、ホットプレスにより生成された粉末焼結材に対して塑性加工した場合を想定しているが、本発明の塑性加工すべき対象は、六方晶構造を有する熱電半導体材料であれば任意である。たとえば、粉末成形体一般に適用可能である。この場合、粉末焼結材とは異なり、加圧、加熱のいかんは問わない。

【0118】また、実施例では、塑性加工法として、主

50

として、熱間すえこみ鍛造を想定しているが、本発明としては、各種塑性加工法を適用することができる。たとえば鍛造であれば熱間、すえこみに限定されることなく、温間、型鍛造であってもよい。さらには、圧延、押出しなどを行うようにしてもよい。

【0119】また、実施例では、塑性加工により、熱電半導体材料の組織を構成する結晶粒の大きさを一定の大きさ以下にまで細かくし、かつ結晶粒の粒径を所定の大きさ以下に均一に揃えるようにし、緻密な組織により強度的に向上させるようにしているが、これを実現するために、塑性加工の温度条件を加えるようにしてもよい。

【0120】すなわち、結晶粒が増大し配向がなくなってしまう粒成長温度以下で塑性加工を行うようにすることにより、強度を維持しつつ熱電性能の良好な熱電半導体材料を得ることができる。具体的には、550°Cであることが望ましい。本実施例では、塑性加工を500°C以下で行うようにしており、強度を維持しつつ性能の良好な材料が得られているのがわかる。

【0121】また、本実施例で生成された熱電半導体材料に、密度比の条件を加えることによっても、強度を維持しつつ、熱電性能を向上させることができる。具体的には、本実施例で述べたように、熱電半導体材料の密度比は、97%以上であることが望ましい。

【0122】また、本実施例では、図12に示すように、熱電半導体材料を塑性加工することにより直方体状の素子5、6を成形しているが、本発明としては任意の所望形状に成形可能である。つまり、塑性加工の特性を生かして、熱電モジュールを構成する素子が要求するいかなる形状にも柔軟に対応させることができるとともに、成形を容易に行うことができる。たとえば、素子の形状がドーナツ状であっても、容易にこれを成形加工することができる。

【0123】また、本実施例では、主として、組成が  $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  のものについて説明したが、組成として、 $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_{1.2}\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_{1.2}\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  のいずれかであってもよい。また、これら  $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_{1.2}\text{Se}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{Bi}_{1.2}\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  の内2種類、3種類、あるいは4種類を組合せてな

る組成であってもよい。また、ドーパントとしての不純物を含むものも含まれるものとする。

【0124】さらに、等方性の熱電材料（例えば、PbTe系、Si-Ge系、CoSb<sub>3</sub>系の熱電材料）を対象とした場合でも、本実施例の塑性加工を施すことにより、結晶粒の粒径が所定の大きさ以下に均一となり、組織が緻密化され、強度的に向上するという効果が得られる。

【0125】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば配向性が高く製造歩留まりの高い熱電半導体材料を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱電半導体を熱間すえこみ鍛造により製造する様子を示す概念図

【図2】本発明による熱間すえこみ鍛造後の熱電半導体材料の顕微鏡写真

【図3】熱間すえこみ鍛造前の熱電半導体材料の顕微鏡写真

【図4】熱電半導体を製造する処理手順を示すフローチャート

【図5】第1の実施例で用いられるすえこみ装置を示す図

【図6】熱間すえこみ鍛造における鍛造時間とインゴット厚さとの関係を測定した結果を示す図

【図7】このインゴットの4半部分の単結晶に対する密度比の分布を示す図

【図8】熱間すえこみ鍛造における加圧力とインゴットの厚さ減少量との関係を示す図

【図9】第2の実施例で用いられるすえこみ装置を示す図

【図10】実施例における圧力と時間およびインゴット厚さの関係を示す図

【図11】このインゴットの4半部分の単結晶に対する密度比の分布を示す図

【図12】熱電モジュールを示す図

【図13】本発明の熱電素子材料を用いて形成した熱電モジュールの放熱面温度と最大温度差との関係を示す図

【図14】本発明の熱電素子材料を用いて形成した熱電モジュールの放熱面温度と最大温度差との関係を示す図

【図15】X線解析による配向分布計測を説明する図

【図16】配向分布関数を示すグラフ

【図17】実施例で作成された熱電モジュールの強度を計測する様子を示す図

【図18】本発明の熱電半導体材料の組織を示す顕微鏡写真で、塑性加工前後の組織を比較するために用いた写真

【図19】本発明の熱電半導体材料の破損面の組織を示す顕微鏡写真で、塑性加工前後の組織を比較するために用いた写真

【図20】本発明の熱電半導体材料の図19とは異なる破損面の組織を示す顕微鏡写真で、塑性加工前後の組織を比較するために用いた写真

【符号の説明】

1 ベース

2 スリーブ

3 パンチ

H 空洞

5 p型素子

6 n型素子

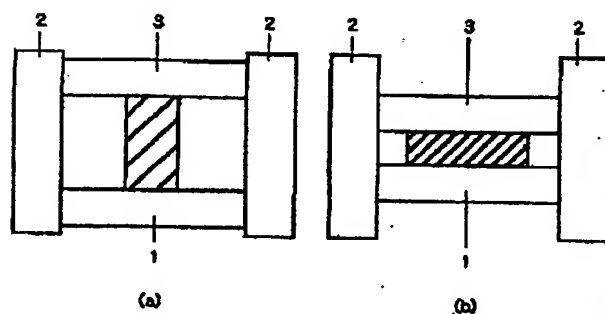
7 接合電極

11 ベース

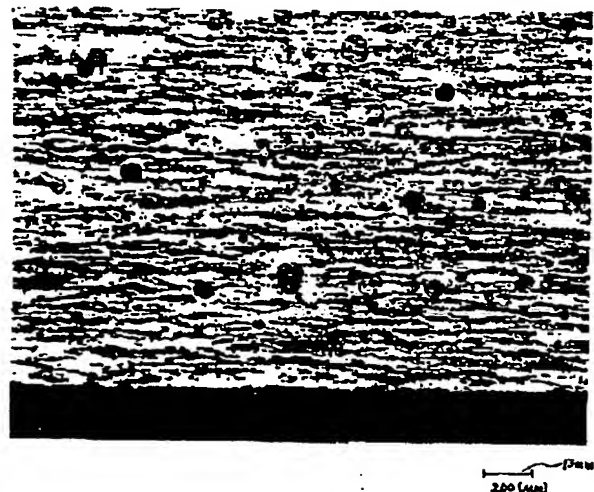
12 スリーブ

13 パンチ

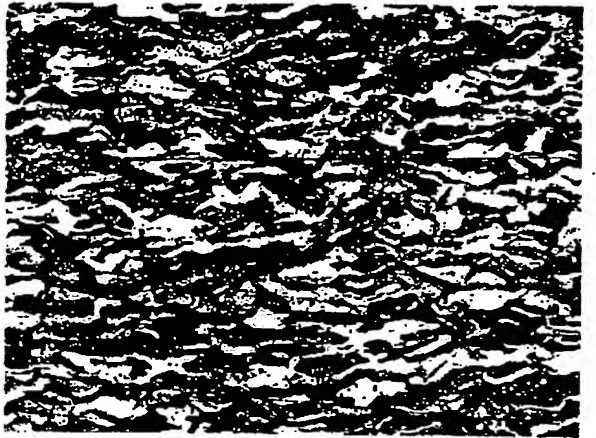
【図1】



【図2】

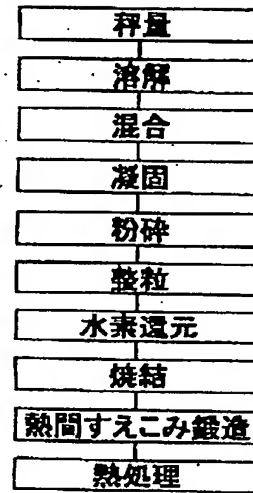


【図3】

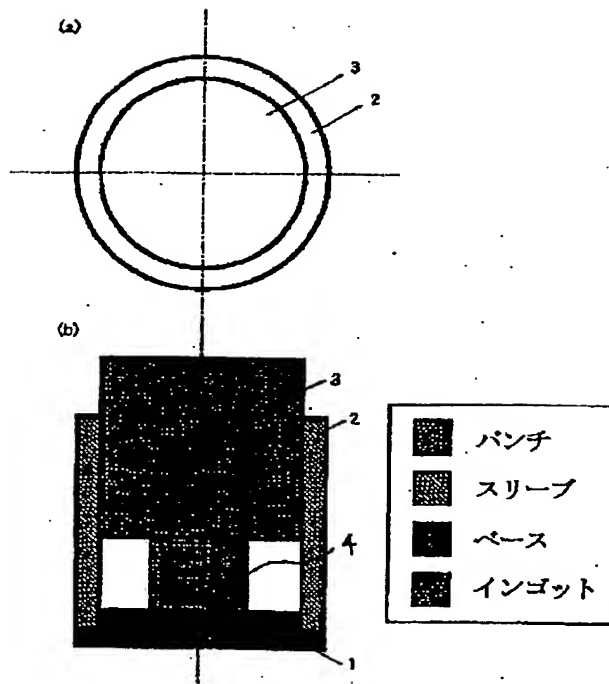


100 (μm)

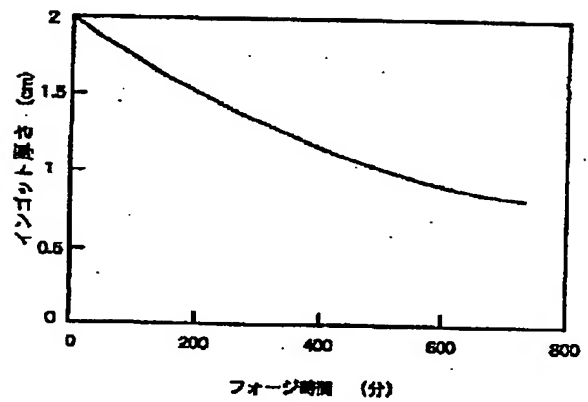
【図4】



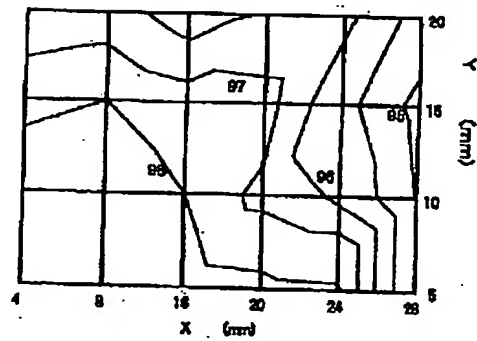
【図5】



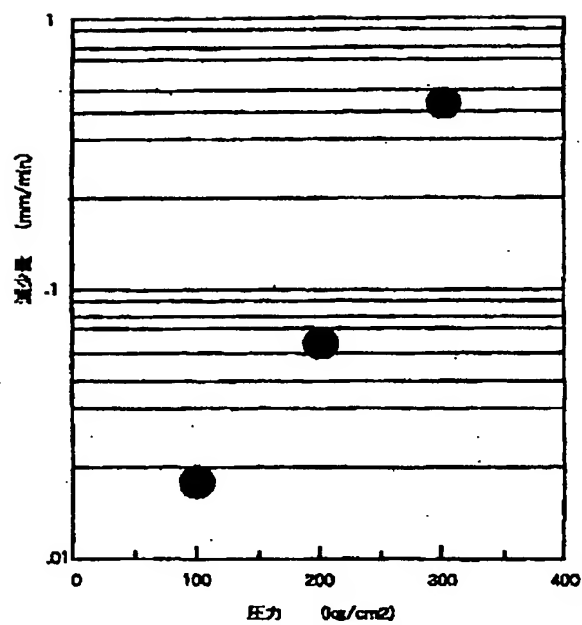
【図6】



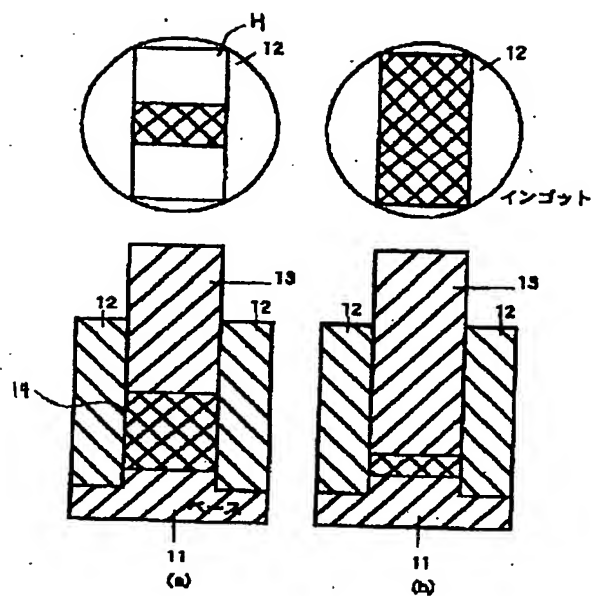
【図7】



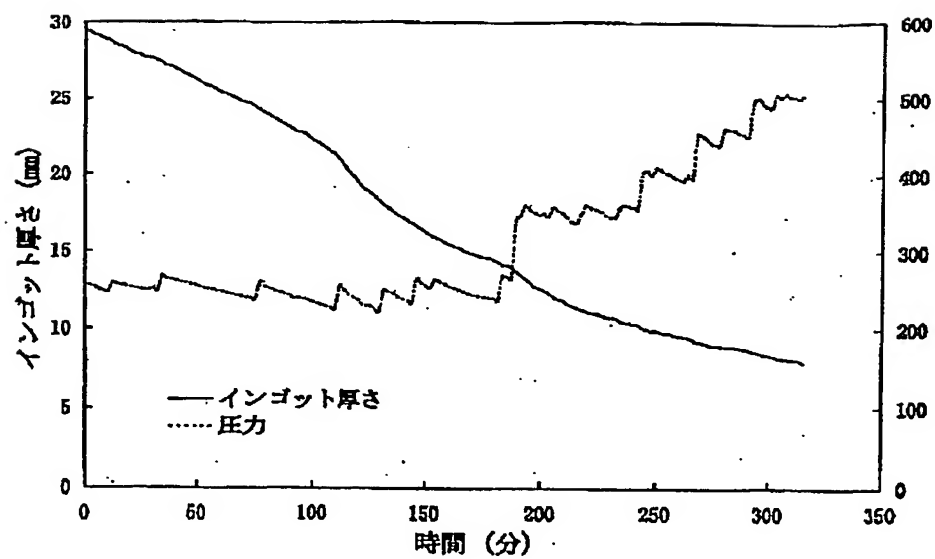
【図8】



【図9】

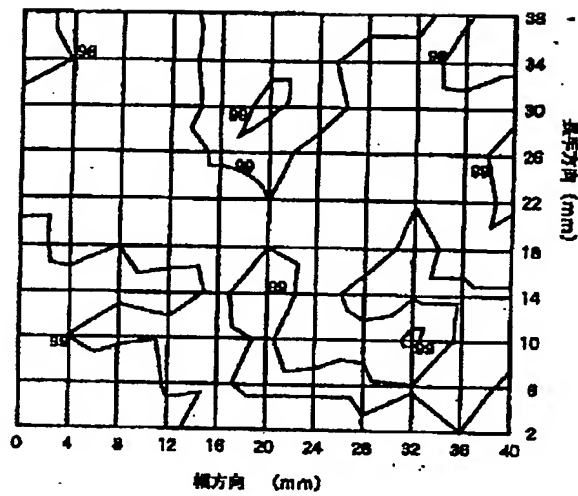


【図10】

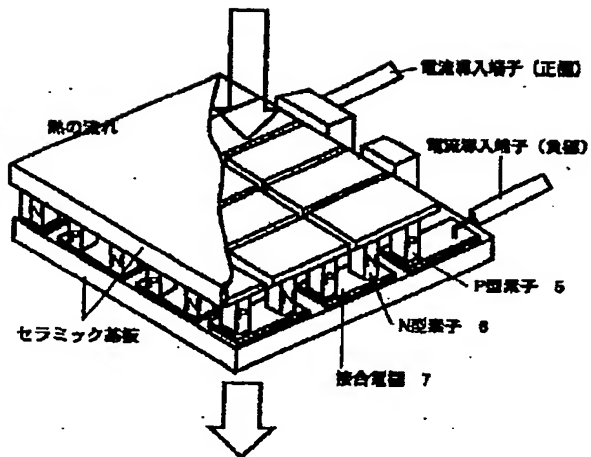




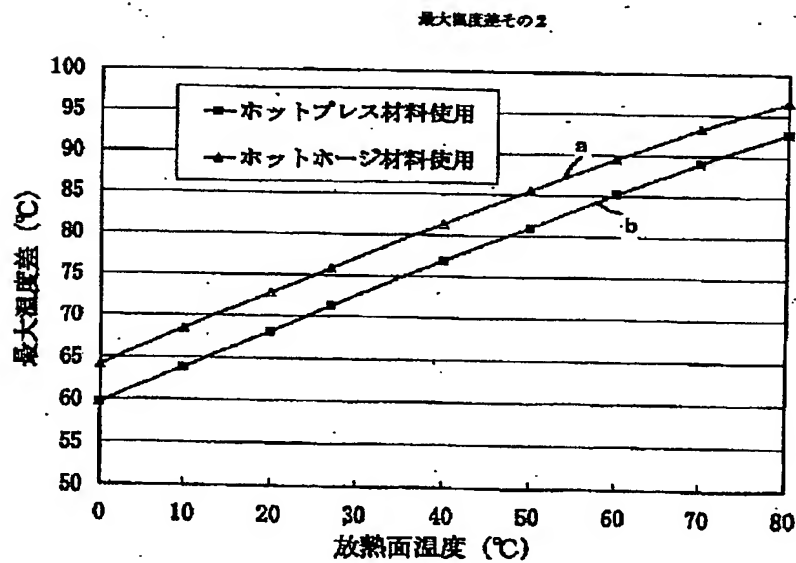
【図11】



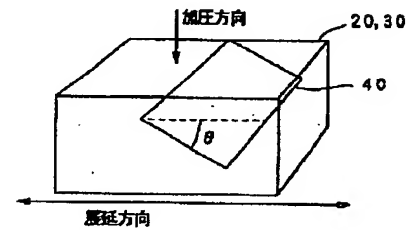
【図12】



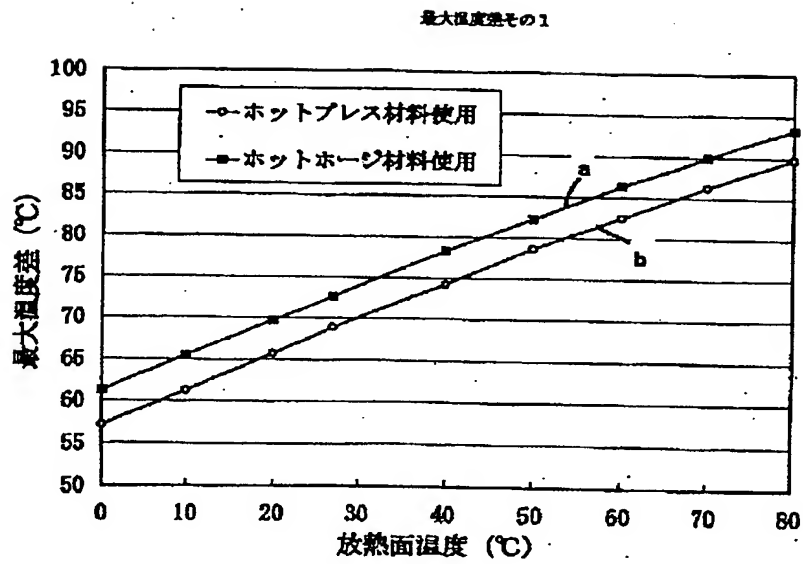
【図13】



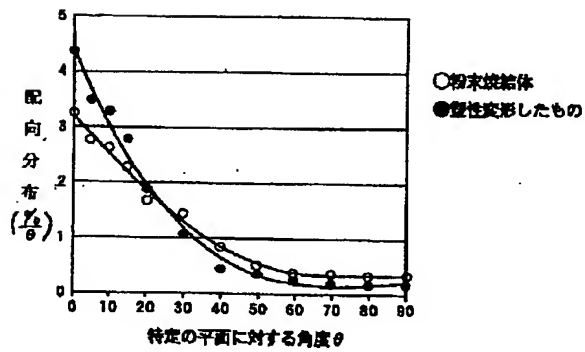
【図15】



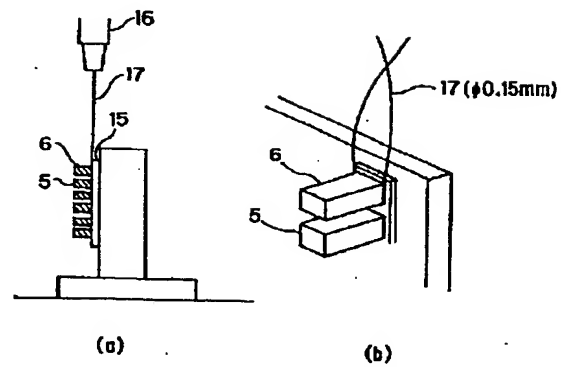
【図14】



【図16】

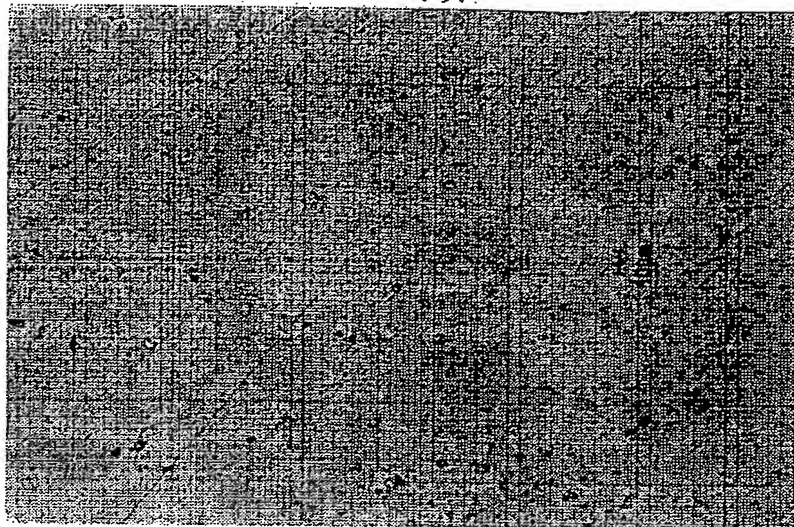


【図17】

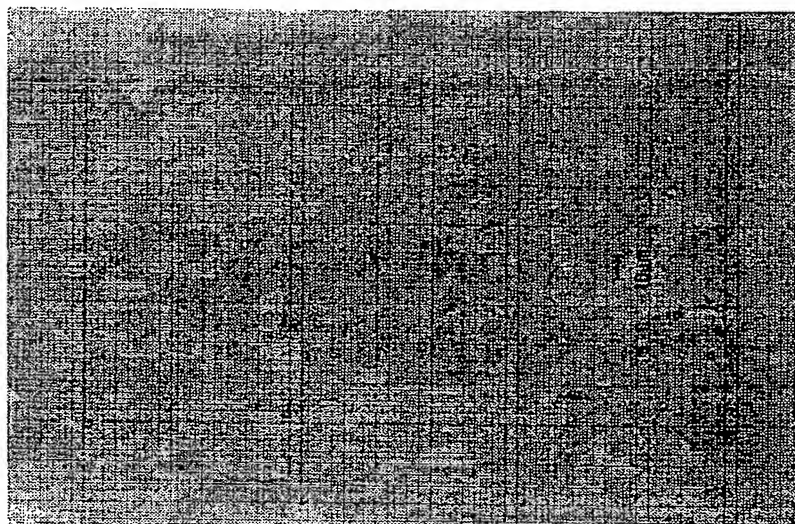


【図18】

図面代用写真



(a)

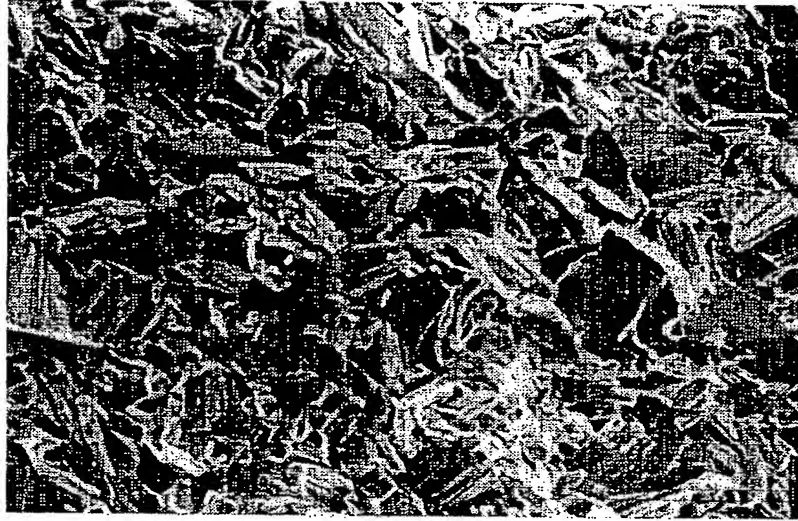


(b)

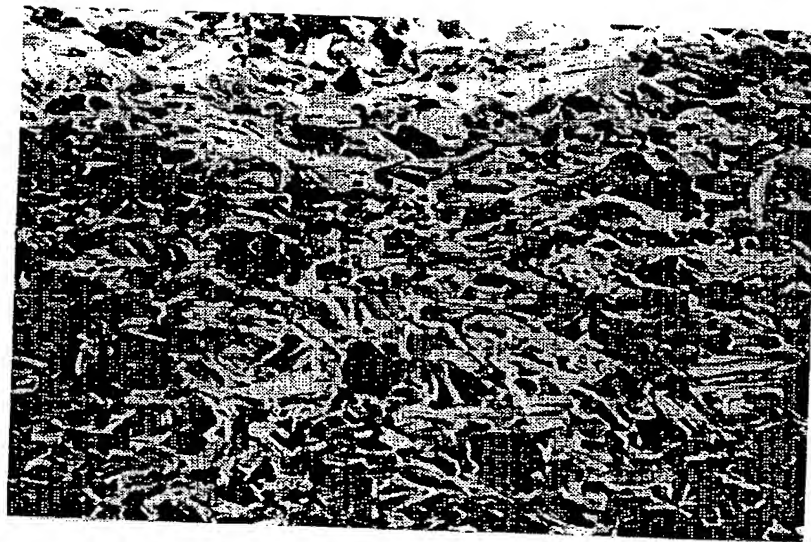
BEST AVAILABLE COPY

【図19】

図面代用写真



(a)

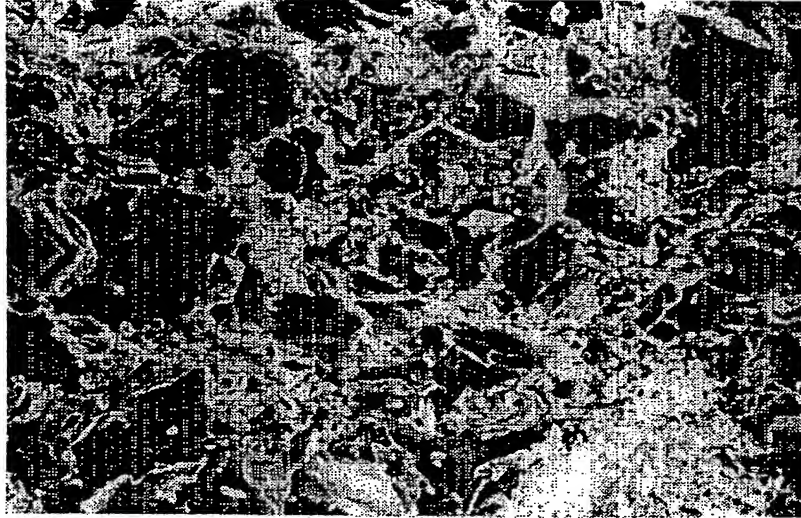


(b)

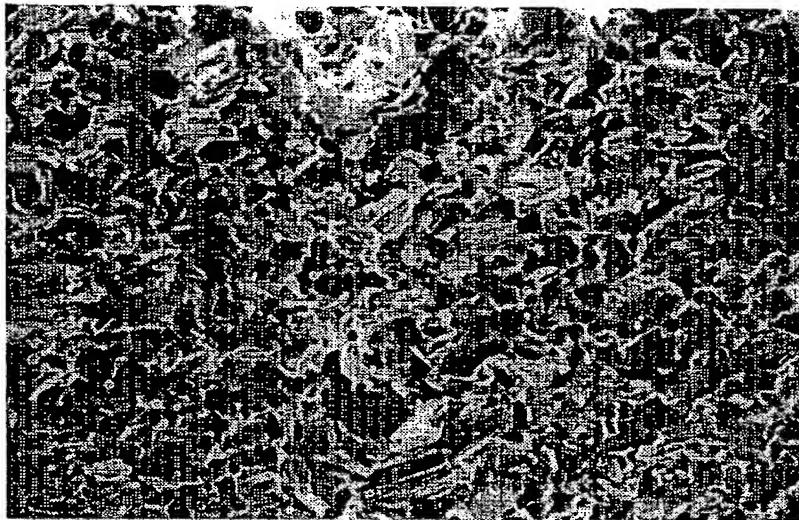
BEST AVAILABLE COPY

【図20】

図面代用写真



(a)



(b)

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 梶原 健  
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製  
作所研究所内